

УДК 54.057546.05

СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. О. В. Бойцова^{1, 2, *}, О. Н. Макаревич¹, Д. И. Шароваров¹, А. М. Макаревич¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: boytsova@gmail.com

Поступила в редакцию 22.12.2021 г.

После доработки 19.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Спинодальный распад представляет большой интерес с практической точки зрения, поскольку он обеспечивает получение мелкодисперсной микроstructures, которая во многих случаях позволяет значительно улучшить физические свойства материала. Так, в современной химии материалов для создания пленочных многослойных систем, которые являются основой большинства электрических, оптических, биомедицинских, сенсорных и многих других функциональных устройств, все чаще пользуются приемом самоорганизации через особые термодинамические условия без привлечения сложных и энергозатратных методик. В обзоре описаны существующие теории и экспериментальные подходы, а также технологии пленочных материалов на основе анализа литературы за последние 60 лет. Приведены примеры распада твердых растворов в керамике и стеклах.

Ключевые слова: твердые растворы, оксидные системы, метасостояния, пленки

DOI: 10.31857/S0002337X22070077

ВВЕДЕНИЕ

Спинодальный распад – это один из двух возможных механизмов разделения гомогенного раствора (твердого или жидкого) двух или более компонентов на отдельные фазы, различающиеся по составу и, соответственно, по химическим и физическим свойствам. Такой механизм отличается от классического механизма образования и роста зародышей тем, что он не требует достижения критической разности концентраций образующихся фаз и инкубационного периода, но характерен для ограниченной области концентраций растворов (спинодальная область) и происходит равномерно по всему объему.

Спинодальный распад представляет большой интерес с практической точки зрения, поскольку он обеспечивает получение мелкодисперсной микроstructures, которая во многих случаях позволяет значительно улучшить физические свойства материала [1]. Так, в современной химии материалов для создания пленочных многослойных систем, которые являются основой большинства электрических, оптических, биомедицинских, сенсорных и многих других функциональных устройств, все чаще пользуются приемом самоорганизации через особые термодинамические условия без привлечения сложных и энергозатратных методик.

В настоящее время почти во всех классах неорганических соединений открыты системы со спинодальным распадом. Например, спинодальный распад эпитаксиальных твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ и $Ga_xIn_{1-x}P$ происходит с формированием периодических упорядоченных структур, что открывает возможность изготовления гетероструктур, в которых узкозонный полупроводник помещен в матрицу материала, имеющего большую ширину запрещенной зоны. Это обеспечивает ограничение потенциальной энергии электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне [2, 3].

Эпитаксиальный ферромагнитный нанокompозит $CoFe_2O_4$ – $BaTiO_3$, наравне с другими системами шпинель–перовскит (например, мультиферроик $CoFe_2O_4$ – $BiFeO_3$), может быть получен через спинодальный распад [4]. Эта система демонстрирует сильную связь параметров порядка через гетероэпитаксию двух решеток. Происходит расслоение на две фазы: богатую Fe – магнитную и богатую Co – парамагнитную. При этом необходимость в дополнительном отжиге после осаждения пленки отпадает. Полученный слоистый материал показывает увеличение магнитной анизотропии.

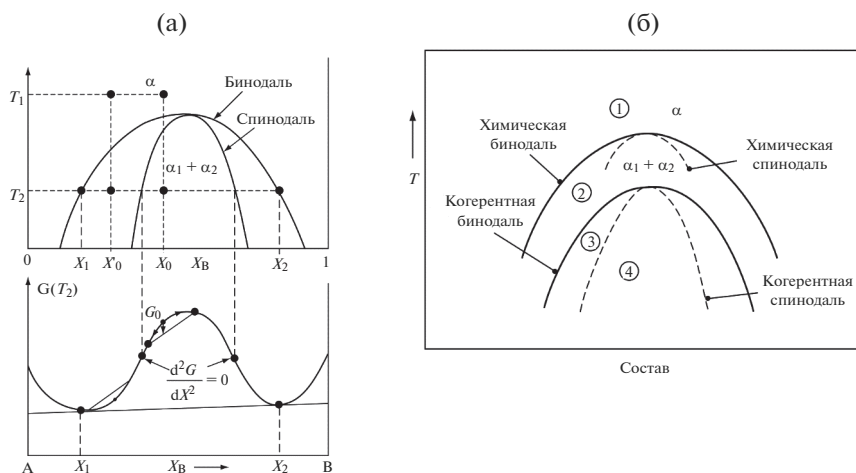


Рис. 1. T - x -диаграмма с куполом расслоения и общий вид изменения свободной энергии (а), купол распада (б): 1 – область неограниченной смешиваемости фаз, 2 – метастабильные и термодинамически неустойчивые состояния (для изоструктурных компонентов – область 3), 4 – нереализуемые состояния [10].

Получение перовскитного слоя $(\text{CsI})_{0,8}(\text{CsPbI}_2\text{Br})$ в солнечных перовскитных элементах нового поколения через спиноподальный распад в системе $\text{CsI}-\text{CsPbI}_2\text{Br}$ позволяет увеличить эффективность на 10% по сравнению с элементами той же архитектуры, полученными конверсионными методами осаждения [5].

Твердый раствор оксидов $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$, подвергшийся спиноподальному распаду, весьма перспективен в качестве стабильного материала для датчика газов-восстановителей (CH_4 и CO). Улучшенные характеристики зондирования датчика газа связаны с формированием барьера Шоттки на границах сильно разветвленных зерен SnO_2 , тонко диспергированных в аморфной матрице TiO_2 [6].

Обнаруженный в 2013 г. спиноподальный распад в системе TiO_2-VO_2 приводит к образованию двух равновесных составов с преобладанием титана $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ ($x \ll 1$) и ванадия $\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ ($y \ll 1$) с совершенно разными свойствами: $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ является широкозонным изолятором, а $\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ демонстрирует резкий переход металл-диэлектрик при температурах, близких к комнатной [7].

Спиноподальный распад позволяет сделать метастабильный однофазный твердый раствор, состоящий из двух объемных фракций, термодинамически более стабильным и может быть положен в основу создания метаматериалов, представляющих собой искусственные композиты с экзотическими оптическими, магнитными и электрическими свойствами, свойствами проводимости и другими функциональными характеристиками.

В обзоре кратко рассмотрена термодинамическая теория и кинетика спиноподального распада твердых растворов, приведены примеры распада

твердых растворов в керамике и стеклах, а также предложены направления развития явления спиноподального распада в химии материалов. Особое внимание уделено современным пленочным метаматериалам, полученным в результате спиноподального распада.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Под спиноподальным распадом понимают механизм разделения фаз, при котором термодинамически неустойчивый твердый раствор (рис. 1) расслаивается на сосуществующие фазы [8, 9]. Такое разделение фаз осуществимо при условии $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} < 0$, где G – энергия Гиббса [10]. Твердые растворы между спиноподальными точками неустойчивы и, как правило, распадаются на фазы α_1 и α_2 , при этом преодоление активационного энергетического барьера не требуется. В действительности такой барьер может возникать из-за появления упругой деформации решетки, т.е. в случае, когда твердый раствор состоит из изоструктурных компонентов и параметры их элементарных ячеек несколько различаются. Возникновение таких напряжений приводит к тому, что распад происходит по когерентной спиноподали, расположенной внутри (иногда на несколько десятков градусов ниже) химической, из-за того, что схожесть структур стабилизирует твердый раствор.

Согласно теории спиноподального распада, имеются три последовательных уточнения. Первое описание спиноподального распада представил Джон (Ханс) Кан [11]. Он разработал теорию механизма спиноподального упрочнения, предсказывающую, что предел текучести должен быть пропорционален квадрату амплитуды композицион-

ных флуктуаций и прямо пропорционален длине волны. В этой теории были изучены только кубические материалы с преимущественным направлением кристаллизации [100] [12]. Кан не рассматривал, например, гексагональные структуры с преимущественным направлением роста [111]. В дальнейшем теория получила более общее описание, которое дал Хиллард.

Протекание спинодального распада в системе определяется уравнением Кана–Хилларда, которое представляет собой обобщенное уравнение диффузии с учетом изменения энергии или изменение концентрации во время происходящего в системе спинодального распада [13–15]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(M\nabla\mu) = M\nabla\mu, \quad (1)$$

где M в общем случае – это феноменологический коэффициент, характеризующий диффузионную подвижность компонентов [16], а μ – локальный химический потенциал, определяемый как

$$\mu = F'(c) - k\nabla^2 c. \quad (2)$$

В уравнении (2) $F(c)$ – это плотность свободной энергии однородной системы состава c , а $k\nabla^2 c$ – положительная константа, которую часто называют градиентным энергетическим коэффициентом.

Основная идея уравнения Кана–Хилларда заключается в том, что граница между двумя фазами, к примеру фазами α и β , не резкая, но имеет конечную толщину, в которой состав c изменяется постепенно. Например, когда бинарная система приближается к состоянию равновесия, состоящего из α -фазы с $c = c_\alpha^{eq}$ и β -фазы с $c = c_\beta^{eq} > c = c_\alpha^{eq}$, а области, где $c(x, t) = c_\alpha^{eq}$ и $c(x, t) = c_\beta^{eq}$, соответствуют фазам α и β , область, где $c(x, t)$, постепенно изменяясь от c_α^{eq} до c_β^{eq} , представляет собой границу раздела между фазами α и β , как показано на рис. 2.

Благодаря уникальному уравнению Кана–Хилларда в моделировании эволюции микроstructures можно избежать явного отслеживания границы раздела фаз. Такая концепция диффузной границы раздела фаз была принята для моделирования различных физических явлений, включающих движущиеся границы раздела фаз, в которых для описания пространственного распределения всей микроstructures системы вместо поля состава $c(x, t)$ вводится параметр порядка или фазовое поле $\phi(x, t)$. Если общая фазовая доля в системе сохраняется во время эволюции, как в явлении укрупнения фазы преципитата в матричной фазе, определяющее уравнение для временно-го уравнения $\phi(x, t)$ задается уравнением типа Кана–Хилларда, аналогичным уравнению (1).

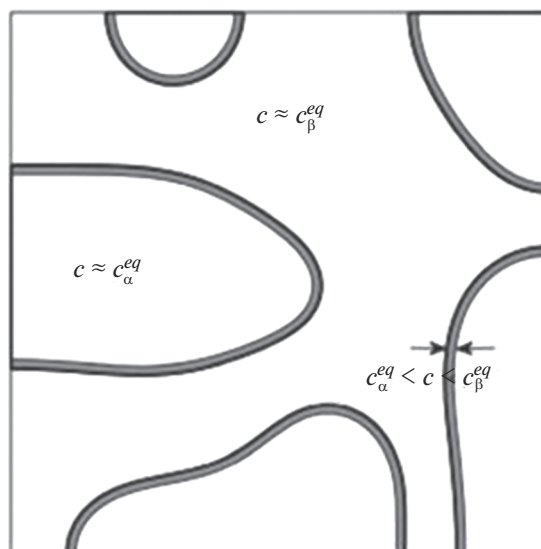


Рис. 2. Двухфазная микроstructure с параметром порядка c .

Некоторыми частными примерами применения уравнения Кана–Хилларда являются: фазовое разделение бинарной и тройной жидких смесей [17, 18], многофазные потоки жидкости [19–22], течение Тейлора в мини/микроканалах [23], двухслойное течение в каналах с резкими топографическими особенностями, спинодальное разложение с зависящей от состава теплопроводностью [24], фазовый распад и укрупнение в шариках припоя [17], явление термического разделения фаз [25], эволюция произвольных морфологий и сложных микроstructures, таких как затвердевание, твердотельные структурные фазовые превращения [26–28], метастабильные модуляции химического состава в спинодальной области, моделирование мартенситного фазового превращения, рост зерен, миграция пор в температурном градиенте и даже рост опухоли [29, 30].

Исследователи стекол Мотт и Набарро [31] предложили теорию, в которой предел текучести определяется полями внутренних напряжений из-за выделения твердых фаз. На ранних стадиях образования твердый раствор значительно пересыщен и частицы выделяющихся твердых фаз принимают форму интенсивно растущих толстых дисков. Процесс приводит к увеличению энергии деформации и твердости. Со временем сплав деформируется и скорость роста частиц снижается. В то же время крупные частицы приобретают тонкую пластинчатую форму, поэтому энергия деформации и твердость достигают максимума и снова уменьшаются. Данная теория была развита для структур, содержащих небольшую объемную долю выделений дисков и пластин. Их теория предсказывает среднее внутреннее напряжение σ ,

не зависящее от размера частиц, но зависящее от размерного фактора и объемной доли выделяющейся фазы f , которая определяется выражением

$$\sigma = 2G\epsilon f, \quad (3)$$

где G — средний модуль сдвига. Если упругие постоянные в двух фазах существенно не различаются и коэффициент Пуассона равен $1/3$, то $\epsilon \sim 2\delta/3$, где рассогласование $\delta = \Delta a/a$. Это уравнение является очень важным в спиноподобных структурах из-за наличия двойных фаз в микроструктуре и возникновения внутренних напряжений.

Теория Мотта и Набарро для выделенных твердых частиц сферической формы была развита Дальгреном [32], который пришел к выводу, что предел текучести не зависит от длины волны и объемной доли второстепенной фазы и прямо пропорционален разнице в параметрах решетки двух когерентных фаз. Предел текучести (σ_y) зависит только от различий параметров решетки, отсюда следует, что когерентные напряжения регулируют пределы текучести. Анализ предела текучести, основанный только на внутренних деформациях и когерентных напряжениях, дает уравнение для анизотропных кристаллов с когерентной пластинчатой микроструктурой

$$\sigma = m/36(1/S_{11} + S_{12})\Delta a/a, \quad (4)$$

где m — средний фактор Шмида для поликристаллических частиц, S_{11} и S_{12} — соответствующие компоненты упругости, Δa — разница в параметрах решетки двух фаз, a — средний параметр решетки закаленного твердого раствора. Таким образом, для контроля предела текучести в области упругости спиноподобных растворов используется предел текучести и разница в параметрах решетки между фазами.

Легко видеть, что модели Кана и Дальгрена отличаются друг от друга. В первом случае предел текучести пропорционален амплитуде и длине волны. Согласно второй модели, предел текучести не пропорционален длине волны и объемной доле, но пропорционален разности параметров решетки когерентных фаз. В обеих моделях исследовали анизотропные кристаллы. Как было указано ранее, в модели Кана учитывались только волны плоскостей (100), обладающие самой высокой мягкостью, и не учитывались гексагональные плоские волны (111). В свою очередь, модель Дальгрена является более общей. Для ранней стадии старения расчет Кана о пропорциональности между твердостью и длиной волны является более точным, но это неприменимо к более поздней стадии. Многие экспериментальные результаты показали, что во время длительного старения длина волны непрерывно увеличивается, тогда как затвердевание уменьшается из-за краевых дислокаций. Современные исследователи, работающие преимущественно с экспериментальными

расчетами, чаще предпочитают использовать уточненную модель Дальгрена.

На сегодняшний день в литературе нет других теорий описания спиноподобного распада.

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Наиболее интенсивные исследования явления спиноподобного распада (как теории, так и экспериментов) пришлись на 60–80-е годы, когда были открыты системы Cu–Ni–Sn, Cu–Ti.

К последним наиболее интересным открытиям систем со спиноподобным распадом следует отнести работы [7] и [33]. Появление этих работ подтолкнуло исследователей и разработчиков материалов с переходом металл–диэлектрик (на примере пленок VO₂) и перовскитных материалов для солнечной энергетики (CsI–CsPbI₂Br) к расширению спектра синтетических методов [33–37].

Само явление, как было отмечено выше, впервые описано металловедом. Ранние экспериментальные исследования спиноподобного распада в твердых телах были в первую очередь ориентированы на сплавы Al–Zn и возраст упрочнения сплавов Cu–Ti [38]. Лафлин и Кан [38] заявили, что периодичность, наблюдаемая с начала преобразования, — это явное указание на спиноподобный распад. Впоследствии исследования подтвердили, что этот процесс является основным источником повышения механической прочности сплавов Cu–Ni–Sn, используемых в качестве межсоединений в электронных компонентах [39]. Чуть позже были обнаружены спиноподобные распады в стеклах и оксидных бинарных системах. Самыми последними были изучены полимерные системы [40], которые в настоящее время лидируют по публикационной оценке (больше всего статей за последние 10 лет появилось именно по полимерным системам и обычным двойным жидким растворам). Благодаря возникающей необычной самоорганизации в материале и стабилизации нестабильных фаз спиноподобный распад позволяет значительно расширить круг применения тех или иных материалов. Чаще всего на практике такой прием используют для резкого или неординарного (нехарактерного) изменения свойств.

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ СПИНОПОДОБНОГО РАСПАДА

Для обнаружения спиноподобного распада в материале классически используются данные просвечивающей и растровой электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракции и томографической атомно-зондовой микроскопии.

Картина рентгеновской дифракции чаще всего выдает присутствие спиноподобного распада через уширение и появление раздвоенных пиков. В

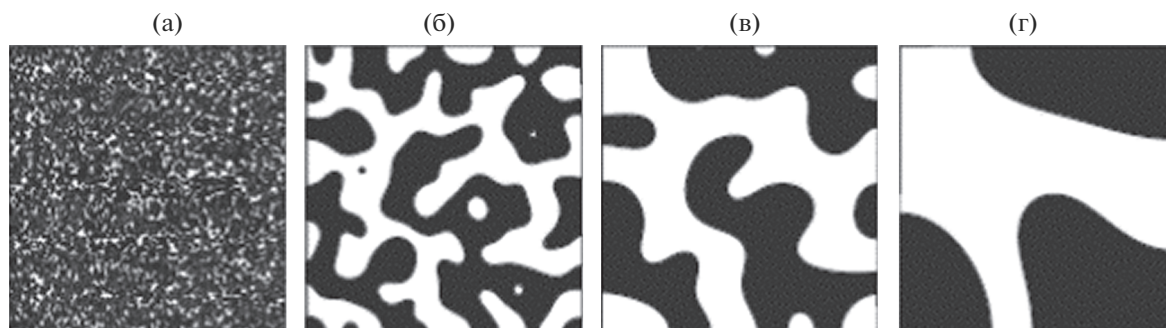


Рис. 3. Эволюция микроструктуры со временем (от 0 до 30 с слева направо) [44].

1940 г., исследуя закаленные, а затем отожженные в области несмешиваемости сплавы Cu–Ni–Fe, Брэдли обнаружил слабые боковые полосы вокруг брэгговских пиков, соответствующих однофазной системе на картине рентгеновской дифракции [41]. Вскоре Дэниэль и Липсон показали, что дифракционная картина объясняется периодическим изменением параметров решетки, а также обратили внимание на то, что соответствующий период растет со временем отжига [42]. Объяснение этому феномену было дано Хиллертом. Он описал явление в предположении восходящей диффузии, предложив уравнение потока для одномерной диффузии на дискретной решетке, отличавшееся от классического уравнения Фика [43].

На картинах просвечивающей электронной микроскопии исследователи чаще всего наблюдают появление включений в виде микро- и наночастиц, колонн с диаметром до 100 нм, слоистых объектов, а также порообразования. Перечисленные особенности характерны прежде всего для пленок, покрытий и стекол. Для массивных объектов вроде сплавов, стекол и керамики чаще всего изучается поверхность или срез методом растровой электронной микроскопии (объекты крупные – разрешения растровой микроскопии достаточно). Контрастное чередование аморфных или расплавленных областей с кристаллическими в виде островков преимущественно изогнутой формы – наиболее распространенная визуализация спинодального распада на поверхности пленочных материалов (рис. 3) [44].

В последние годы интенсивно используются *in situ* методы, в том числе с применением синхротронного излучения, а также косвенные доказательства появления двух фаз через бифуркацию функциональных свойств. В эру цифровизации, усложнения объектов исследования, наращивания мощностей аналитического и синтетического оборудования немаловажную роль в предсказании или объяснении свойств материалов со спинодальным распадом играет математическое моделирование и симуляция с использованием многоядерных кластеров [45, 46].

Методами малоуглового рассеяния и нейтронной дифракции можно изучать кинетические процессы [47–49]. Например, закономерности могут позволить более детально разобраться в причинах роста однородных эпитаксиальных слоев многокомпонентных твердых растворов и полупроводников, составы которых соответствуют области спинодального распада [50].

Список методов визуализации и детектирования спинодального распада в различных материалах с появлением новых современных приборов и технологий постоянно расширяется.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРЕЗ СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД

Спинодальный распад по-разному проявляет себя в различных материалах: сплавах, гелях, стеклах, керамиках, жидких растворах и растворах полимеров [51]. Существуют два основных сценария разрушения микроструктуры: образование неоднородной смеси с мелкозернистой структурой при резком охлаждении некоторых твердых растворов в процессе их плавления при высоких температурах и аморфизация с одновременным образованием пустот в разупорядоченной фазе при более низкой температуре и значительном отрицательном давлении, что может использоваться, например, для синтеза нанотрубок и наностержней в присутствии нанопор [52].

Вначале спинодальный распад был открыт для металлов. До тех пор для усиления свойств сталей использовали различные примеси, которые активировали с помощью разноуровневых отжигов. Так, для синтеза метастабильных магнитомягких нанокompозитных систем, состоящих из ферромагнитных нанокристаллов, богатых переходными металлами, встроенных в межзеренную аморфную фазу, исторически применялась кристаллизация из аморфного предшественника. Предыдущие исследования делали акцент на развитии строгого понимания термодинамических и кинетических факторов, которые определяют микроструктуру магни-

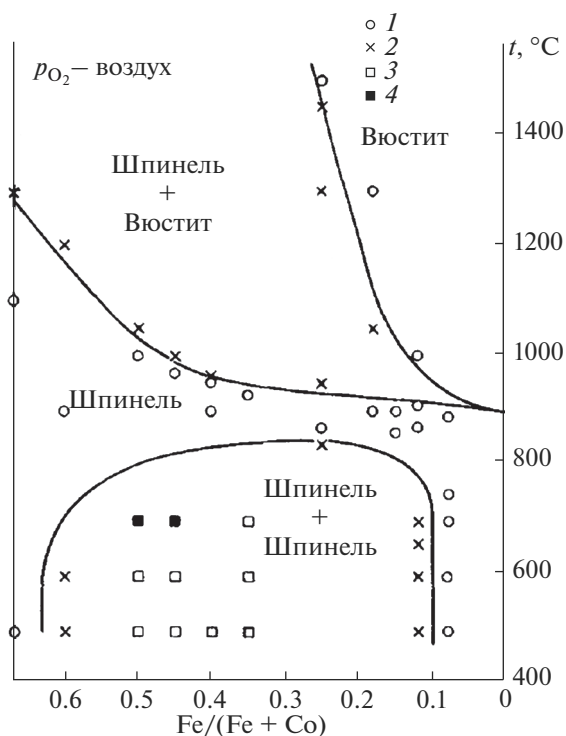


Рис. 4. Квазибинарная фазовая диаграмма системы Fe–Co–O: 1 – однофазное поле, 2 – двухфазное поле, 3 – на дифрактограмме обнаружены двойные рефлексы, 4 – на дифрактограмме не обнаружены рефлексы, характерные для второй фазы.

томягких нанокмозитов и детальную корреляцию между микроструктурой в нанометровом масштабе и магнитными свойствами [53].

Железо, а затем углеродные стали (С-стали) использовали в качестве постоянных магнитов. Механизмы упрочнения в С-сталях в значительной степени связаны с закреплением доменных границ вследствие выделения карбидов. Стали с W и Cr были получены в середине 1800-х годов. За разработкой в 1917 г. постоянных магнитов из стали с кобальтом последовало открытие постоянных магнитов AlNiCo [54]. Этот крупный прорыв, раскрывающий потенциал материалов с улучшенной микроструктурой, был реализован посредством спинопального разложения. NiAl представляет собой соединение, близкое к стехиометрическому, благодаря прочным связям Ni–Al. Сплавы ниже спинопального купола будут разлагаться на фазу, богатую Fe, и фазу, богатую NiAl. Тонкие микроструктуры, которые могут появляться вследствие спинопального распада, приводят к появлению монодоменных областей Fe, разделенных областями, обеспечивающими отличный пиннинг слабомагнитной фазой NiAl [54].

Далее последовали многочисленные исследования твердых магнитных сплавов Al–Co–Fe–Ni, где спинопальный распад использовали для адапта-

ции микроструктуры и магнитно-твердых свойств (т.е. для улучшения значения коэрцитивной силы H_c) [55].

Такахаши и Файн [56] сообщили о первых доказательствах спинопального разложения в ферритной системе шпинели. Исследованные оксиды Co–Fe–O показали увеличение коэрцитивной силы, которое было приписано образованию однодоменных частиц, богатых Fe. Для дальнейшего исследования процесса разложения Такахаши и др. провели синтез и соответствующую термическую обработку нескольких соединений, у которых соотношение катионов Fe/(Fe + Co) варьировалось от 0.35 до 0.5 и находилось в пределах разрыва смешиваемости на фазовой диаграмме Co–Fe–O (рис. 4). Для описания данной системы удачно подходит уточнение теории Хилларда [57].

Во время бума изучения спинопального распада также были рассмотрены системы, интересные с точки зрения фундаментальной науки, но технически неоправданные в производстве. К таким системам можно отнести, например, титаномагнетиты. Явление возникновения в титаномагнетите анизотропных частиц, содержащих магматические породы и вызывающих большую остаточную намагниченность, интересно только с точки зрения изучения модельных объектов [58].

В настоящее время помимо металлических описано множество сложных систем, в том числе неорганических оксидных и бескислородных.

Сложные системы, имеющие области расслаивания в жидкой фазе (ликвация), до сих пор бурно обсуждаются в научном мире и уточняются. Так, система SiO₂–TiO₂, рассмотренная в [59], до сих пор активно дополняется экспериментальными данными, иногда весьма противоречивыми. Авторы противопоставляют работы [60], где построена фазовая диаграмма системы SiO₂–TiO₂ с одной эвтектикой и без области жидкофазного расслаивания, и [61], где обнаружена область несмешиваемости двух жидких фаз в интервале от 35.7 до 75.1 мол. % TiO₂ при температуре монотектики 1580 °C. Приводятся также многочисленные труды, в которых авторы изучают различные части фазовой диаграммы, получая разные параметры существования эвтектики. Согласно [62], эвтектика в системе SiO₂–TiO₂ соответствует составу 8.1 мол. % TiO₂ и температуре 1550 ± 4 °C. В этой работе приведены данные о положении в системе области несмешиваемости двух жидких фаз, возникающей при 1780 ± 10 °C в интервале от 15.0 до 90.9 мол. % TiO₂, существенно отличающиеся от данных [61].

Сообщается также о теоретической работе [63], где приведена расчетная диаграмма состояния системы SiO₂–TiO₂, полученная на основании опубликованных ранее данных о фазовых равновесиях и

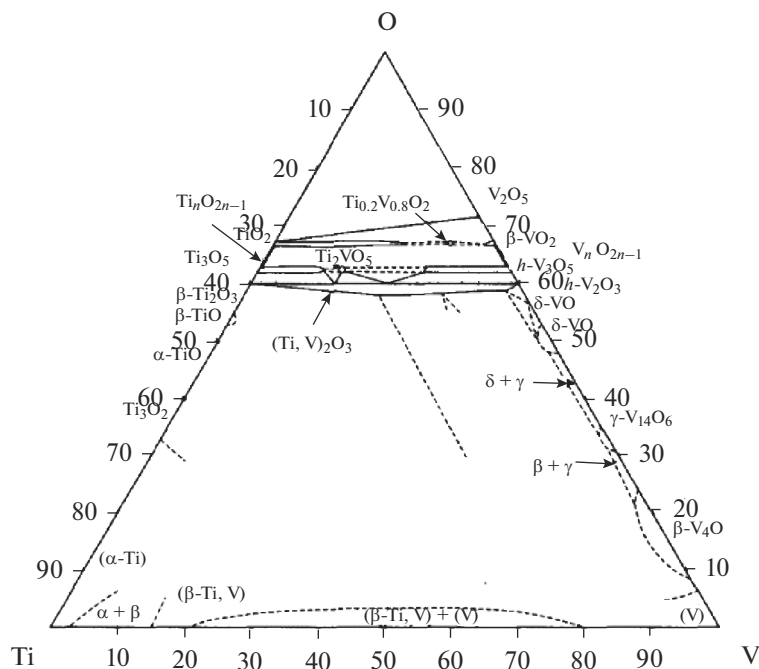


Рис. 5. Диаграмма состояния тройной системы Ti–V–O при 700°C [71].

термодинамических свойствах SiO_2 и TiO_2 . Следует отметить, что в работе [63] использован подход, который базируется на объединении имеющейся экспериментальной информации о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фаз системы, последующем описании свойств каждой фазы математической моделью, содержащей набор настраиваемых параметров, и проведении процедуры поиска параметров моделей фаз, которые оптимальным образом отвечают всей имеющейся информации о фазовых равновесиях интересующей системы. Данный подход получил широкое распространение и фактически стал стандартом проведения термодинамической оптимизации фазовых диаграмм.

Динамичную систему пополнения и уточнения данных о нахождении спинодального купола и области возможного расслоения фаз, а также данных об опровержении спинодального распада можно проследить для некоторых классических систем со спинодальным распадом. Это лишний раз подтверждает трудоемкость получения указанных сведений и неоднозначное поведение системы со спинодальным распадом при изменении условий проведения эксперимента.

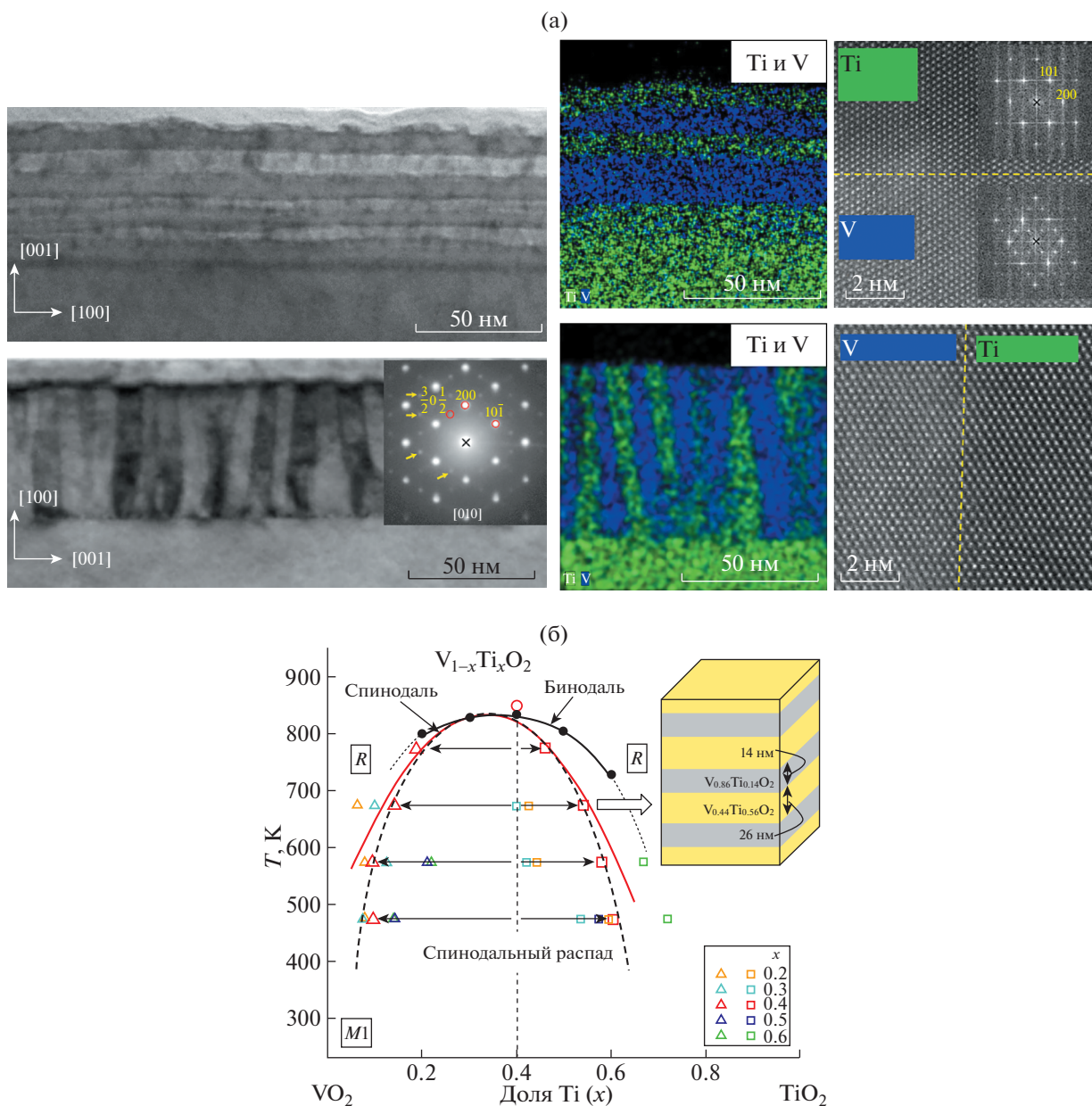
Еще одним примером сложной системы со спинодальным распадом являются боратно-силикатно-натриевые стекла. Ранние работы были в основном посвящены изучению проводимости и ее связи со структурой и микроструктурой $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ [64, 65]. Материалы на основе таких стекол в зависимости от состава могут быть

полезны в качестве оптических стекол, эмали, химически стойких фармацевтических контейнеров и трубок, материалов для захоронения ядерных отходов и стекол для электронной промышленности [66, 67]. Несмотря на всестороннее изучение системы [68], в настоящее время найден новый способ получения пористого железосодержащего боратно-силикатно-натриевого стекла (диаметр пор 3–14 нм) – базовой составляющей композитных материалов (мультиферроиков) – и описаны его ферромагнитные свойства [69, 70].

Метаматериалы, которые образуются в результате спинодального распада смеси веществ, представляют особый интерес, так как обычно обладают периодичной структурой с очень маленьким (десятки нанометров) латеральным размером компонентов.

Так, в системе VO_2-TiO_2 спинодальный распад приводит к расслоению на две фазы, обогащенные соответственно ванадием и титаном (рис. 5, 6) [71], причем ориентация подложки (речь идет о пленочных системах) определяет направление образующихся ламелей: расслоение происходит перпендикулярно ориентации [001] рутила, поскольку наибольшее рассогласование решеток $\text{VO}_2(R)$ и $\text{TiO}_2(R)$ реализуется именно вдоль оси c [72].

На рис. 7 приведены зависимости пропускания для образцов V-A, V-R, V-C, V-M – пленки VO_2 на a -, r -, c - и m - Al_2O_3 соответственно [73] и SD-A, SD-R, SD-C, SD-M – образцы спинодального распада $\text{V}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_2$ на соответствующих сре-



зах сапфира (*a*, *r*, *c* и *m*). Такое разное поведение связано с тем, что на разных срезах распад происходит в различных направлениях, например, в случае *c*- Al_2O_3 получается слоистая структура, а в случае *r*- Al_2O_3 расслоение происходит по наклонной плоскости. Модификация электрических и оптических свойств диоксида ванадия возможна за счет допирования, применения буферных слоев и создания гетероструктур с другими функциональными оксидами, а также за счет использования специальных режимов термообработки пленок [74, 75]. Использование спинодального распада, обнаруженного в 2013 г., позволяет весьма эффектив-

но реализовать синтез материалов с усиленными показателями пропускания пленок VO_2 .

Для получения периодических структур с очень маленьким (десятки нанометров) латеральным размером компонентов через спинодальный распад чаще всего используют следующие методы: химическое осаждение из газовой фазы, физическое лазерное осаждение, лазерное импульсное осаждение, магнетронное напыление, реже — золь-гель-метод и гидротермальный синтез с каскадом последующих отжигов.

Известны системы, в которых спинодальный распад использовался для усиления магнитных

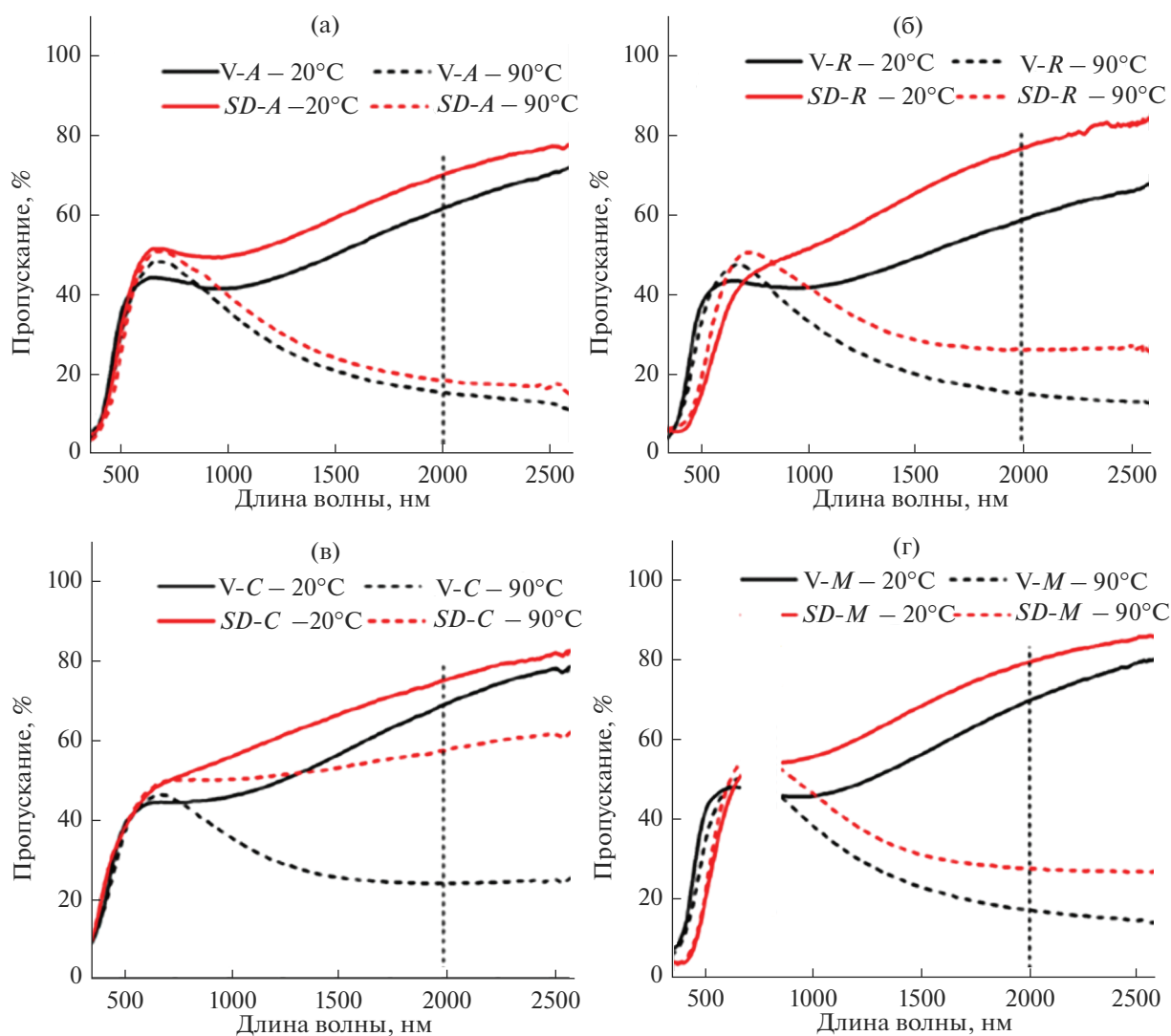


Рис. 7. Зависимости пропускания образцов V-A, V-R, V-C, V-M – пленки VO_2 на *a*-, *r*-, *c*- и *m*- Al_2O_3 – от длины волны соответственно (а–г) и от температуры (д–з) образцов SD-A, SD-R, SD-C, SD-M спинодального распада $\text{V}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ на соответствующих срезах сапфира (*a*, *r*, *c* и *m*).

свойств. Например, спинодальный распад в $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--Co}_3\text{O}_4$ был замечен и подтвержден на материалах, полученных методом лазерного импульсного осаждения [76], а затем при использовании альтернативного метода – радиочастотного напыления (Radio Frequency sputtering) при низких температурах (300°C). В обоих случаях было зафиксировано образование наночастиц. Необходимо отметить, что псевдопериодичность для данного объекта была открыта в 1970 г. [56], а интересные свойства оксида кобальта замечены еще на 20 лет раньше.

Также благодаря спинодальному распаду были получены композитные пленки (ферромагнетик–сегнетоэлектрик) $x\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{BaTiO}_3$ на подложке монокристаллического кремния $\langle 111 \rangle$ золь–гель-методом с последующим отжигом

при 1100°C . Образовавшаяся после спинодального распада многослойная тонкая пленка $0.8\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/0.2\text{BaTiO}_3$, содержащая наночастицы BaTiO_3 диаметром 20 нм, растущие вертикально по всей толщине, показала увеличение намагниченности на 40% [77].

Образование наностержней (подобно рис. 8) в толще матрицы пленки вследствие псевдоспинодального распада может приводить к усилению функциональных свойств. Так, образование центров пиннинга на наностержнях BaZrO_3 в пленке сверхпроводника позволяет существенно изменить внутреннюю морфологию сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и воздействовать на поведение магнитного поля, проходящего через такой материал [78, 79]. Модифицированная структура пленки

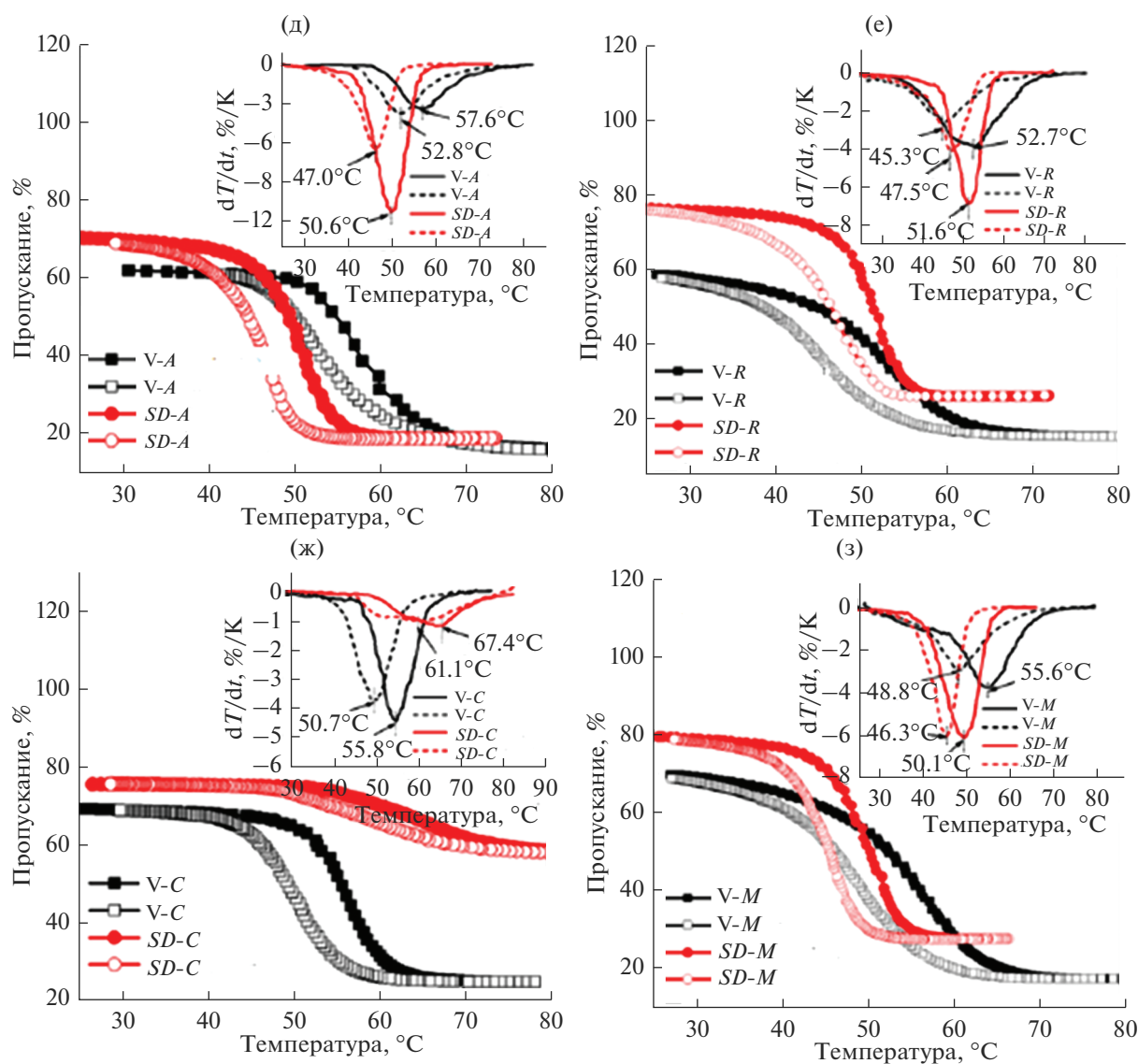


Рис. 7. Окончание

сверхпроводника была получена методом химического осаждения из газовой фазы с последующими отжигами, а также с помощью импульсного лазерного осаждения. В ходе повышения интереса к сверхпроводникам [80] со стороны разработчиков новых моторов, токоограничителей и других электротехнических устройств в ближайшие годы снова может возникнуть интерес к этой системе и эффектам, появляющимся, в частности, благодаря псевдоспинодальному распаду.

В системе $\text{LiFePO}_4\text{--FePO}_4$ авторы [81] изучали электрохимические свойства полученных материалов (в том числе диффузию лития) и объяснили необычное поведение, предположив существование спинодального распада. А в работе [82], наоборот, с помощью моделирования спи-

нодального распада, в частности напряжения, возникающего из-за несоответствия решеток $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, были predeterminedены причины дестабилизации процесса делитирования и роста нитевидной фазы FePO_4 вдоль направления [010].

Так же как для вышеописанной системы, для которой авторы по характеру свойств материала предположили возможность протекания процесса спинодального распада, на необычное поведение оптических и обменных свойств CsPbI_2 и CsPbCl_3 – материалов для перовскитных солнечных элементов нового поколения – обратили внимание исследователи [33, 83]. Авторы [33] объясняют изменение оптических свойств спинодальным распадом и образованием наночастиц через расплав. Это тенденция последних лет. В

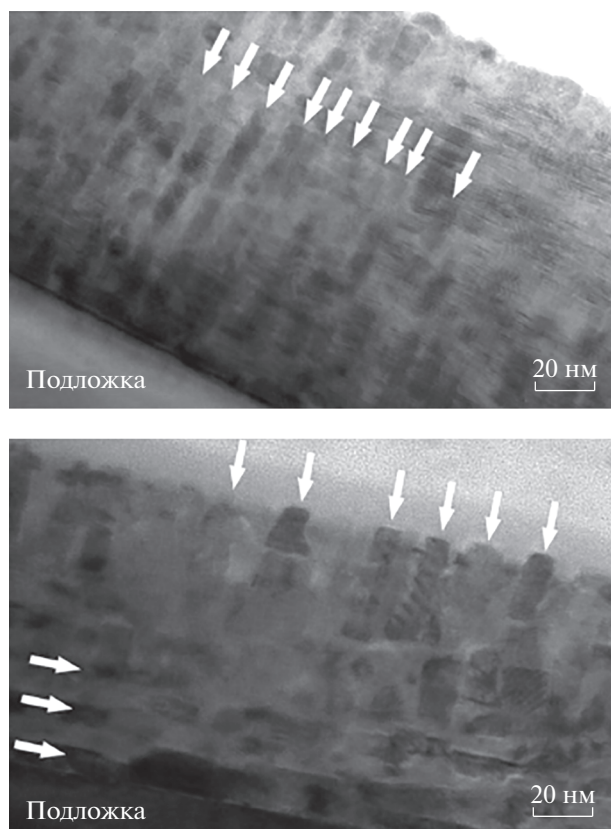


Рис. 8. Микрофотографии скола пленок YBCO–BZO на подложке STO, полученные методом ПЭМВР (стрелками изображены направления роста наностержней цирконата бария).

литературе гипотезы о существовании спинодального распада по выявленным бифуркациям свойств возникают даже раньше, чем исследуются фазовые диаграммы изучаемых объектов.

Наиболее контрастным примером применения спинодального распада в синтезе современных неорганических композитных материалов является работа [84], где из геля аморфного карбоната кальция был получен обогащенный магнием кальцит – близкий аналог биогенного материала. Синтез был проведен в гидротермальных условиях при температуре 135°C и давлении 3 атм. В результате последующих отжига при низких температурах (до 300°C), имитирующих природные условия, была предложена гипотеза о формировании природного минерала кальцита и его упрочнении с помощью когерентно встраиваемых нанокристаллов (Mg, Ca)CO₃ на примере микроорганизма *Ophiocoma wendtii*. Исследователи не исключают роли полимеров и органических реагентов, использованных в ходе синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования возникли следующие предположения и рекомендации:

– новые перспективные и актуальные системы со спинодальным распадом потенциально могут возникнуть среди сложных материалов, например неорганических полимеров;

– развитие методов STEM и CRYOTEM позволит изучить динамику и лимитирующие параметры процессов, протекающих в современных метастабильных системах со спинодальным распадом.

Принимая во внимание вышесказанное, следует подчеркнуть, что применение спинодального распада в технологии неорганических материалов для улучшения и усиления функциональных свойств весьма востребовано и актуально, но при этом требует глубоких фундаментальных и практических знаний.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-18-50383.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen S.M. Spinodal Decomposition // *Encycl. Mater. Sci. Technol.* 2001. P. 8761–8764. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01569-2>
2. Середин П.В. Спинодальный распад в эпитаксиальных твердых растворах гетероструктур Al_xGa_{1-x}As/GaAs(100) и Ga_xIn_{1-x}P/GaAs(100) // *Изв. Самарского научного центра РАН.* 2009. Т. 11. № 3. С. 46–52.
3. Alfimova D.L., Lunin L.S., Lunina M.L. et al. Synthesis and Properties of In_xAl_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}/GaAs Heterostructures // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 12. P. 1217–1227. <https://doi.org/10.1134/S0020168517120019>
4. Zheng H., Straub F., Zhan Q. et al. Self-Assembled Growth of BiFeO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 20. P. 2747–2752. <https://doi.org/10.1002/adma.200601215>
5. Meng X., Wang Z., Qian W. et al. Excess Cesium Iodide Induces Spinodal Decomposition of CsPbI₂Br Perovskite Films // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. № 2. P. 194–199. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03742>
6. Choi Y.H. Suppressing Spinodal Decomposition by Incorporation of Reduced Graphene Oxide into (Sn_{0.5}Ti_{0.5})O₂ Solid Solution // *Mater. Res. Express.* 2020. V. 7. № 3. 036506. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7c23>
7. Hiroi Z., Hayamizu H., Yoshida T. et al. Spinodal Decomposition in the TiO₂-VO₂ System // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. № 11. P. 2202–2210. <https://doi.org/10.1021/cm400236p>
8. Скрипов В.П., Скрипов А.В. Спинодальный распад (фазовый переход с участием неустойчивых состо-

- яний) // Успехи физ. наук. 1979. Т. 128. № 2. С. 193–231.
9. *Новиков И.И.* Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
 10. *Porter D.A., Easterling K.E., Easterling K.E.* Phase Transformations in Metals and Alloys (Revised Reprint). 2009.
<https://doi.org/10.1201/9781439883570>
 11. *Cahn J.W.* On Spinodal Decomposition // *Acta Metall.* 1961. V. 9. № 9. P. 795–801.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(61\)90182-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90182-1)
 12. *Cahn J.W.* On Spinodal Decomposition in Cubic Crystals // *Acta Metall.* 1962. V. 10. № 3. P. 179–183.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(62\)90114-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90114-1)
 13. *Cahn J.W.* Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. № 1. P. 93–99.
<https://doi.org/10.1063/1.1695731>
 14. *Cahn J.W.* Free Energy of a Nonuniform System. II. Thermodynamic Basis // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 30. № 5. P. 1121–1124.
<https://doi.org/10.1063/1.1730145>
 15. *Cahn J.W., Hilliard J.E.* Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 28. № 2. P. 258–267.
<https://doi.org/10.1063/1.1744102>
 16. *Colli P., Gilardi G., Sprekels J.* Analysis and Optimal Boundary Control of a Nonstandard System of Phase Field Equations // *Milan J. Math.* 2012. V. 80. P. 119–149.
<https://doi.org/10.1007/s00032-012-0181-z>
 17. *Anders D., Hesch C., Weinberg K.* Computational Modeling of Phase Separation and Coarsening in Solder Alloys // *Int. J. Solids Struct.* 2012. V. 49. № 13. P. 1557–1572.
<https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2012.03.018>
 18. *Park J.M., Mauri R., Anderson P.D.* Phase Separation of Viscous Ternary Liquid Mixtures // *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 80. P. 270–278.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.06.017>
 19. *Boyer F.* A Theoretical and Numerical Model for the Study of Incompressible Mixture Flows // *Comput. Fluids.* 2002. V. 31. № 1. P. 41–68.
[https://doi.org/10.1016/S0045-7930\(00\)00031-1](https://doi.org/10.1016/S0045-7930(00)00031-1)
 20. *Khatavkar V.V., Anderson P.D., Meijer H.E.H.* On Scaling of Diffuse-Interface Models // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61. № 8. P. 2364–2378.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.10.035>
 21. *Kim J.* A Continuous Surface Tension Force Formulation for Diffuse-Interface Models // *J. Comput. Phys.* 2005. V. 204. № 2. P. 784–804.
<https://doi.org/10.1016/j.jcp.2004.10.032>
 22. *Kim J.* Phase-Field Models for Multi-Component Fluid Flows // *Commun. Comput. Phys.* 2012. V. 12. № 3. P. 613–661.
<https://doi.org/10.4208/cicp.301110.040811a>
 23. *Ganapathy H., Al-Hajri E., Ohadi M.M.* Phase Field Modeling of Taylor Flow in Mini/Microchannels. Part II: Hydrodynamics of Taylor Flow // *Chem. Eng. Sci.* 2013. V. 94. P. 156–165.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.01.048>
 24. *Molin D., Mauri R.* Spinodal Decomposition of Binary Mixtures with Composition-Dependent Heat Conductivities // *Chem. Eng. Sci.* 2008. V. 63. № 9. P. 2402–2407.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.01.028>
 25. *Duc V.N.T., Chan P.K.* Using the Cahn–Hilliard Theory in Metastable Binary Solutions // *ChemEngineering* 2019. V. 3. № 3. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/chemengineering3030075>
 26. *Chen L.Q.* Phase-Field Models for Microstructure Evolution // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2002. V. 32. P. 113–140.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.32.112001.132041>
 27. *Hu S.Y., Chen L.Q.* A Phase-Field Model for Evolving Microstructures with Strong Elastic Inhomogeneity // *Acta Mater.* 2001. V. 49. № 11. P. 1879–1890.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00118-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00118-5)
 28. *Marra F., De Marco I., Reverchon E.* Numerical Analysis of the Characteristic Times Controlling Supercritical Antisolvent Micronization // *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 71. P. 39–45.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.12.019>
 29. *Cristini V., Li X., Lowengrub J.S. et al.* Nonlinear Simulations of Solid Tumor Growth Using a Mixture Model: Invasion and Branching // *J. Math. Biol.* 2009. V. 58. № 4–5. P. 723.
<https://doi.org/10.1007/s00285-008-0215-x>
 30. *Wise S.M., Lowengrub J.S., Frieboes H.B. et al.* Three-Dimensional Multispecies Nonlinear Tumor Growth-I. Model and Numerical Method // *J. Theor. Biol.* 2008. V. 253. № 3. P. 524–543.
<https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2008.03.027>
 31. *Mott N.F., Nabarro F.R.* An Attempt to Estimate the Degree of Precipitation Hardening, with a Simple Model // *Proc. Phys. Soc.* 1940. V. 52. P. 86–89.
 32. *Dahlgren S.* UCRL Report No. 16846 // PhD thesis, University of California, Berkeley, 1966.
 33. *Li Z.J., Hofman E., Davis A.H. et al.* Complete Dopant Substitution by Spinodal Decomposition in Mn-Doped Two-Dimensional CsPbCl₃ Nanoplatelets // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. № 18. P. 6400–6409.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02657>
 34. *Makarevich O.N., Ivanov A.V., Gavrilov A.I. et al.* Effect of r-Al₂O₃ Single-Crystal Substrate on Growth of Ti_{1-x}V_xO₂ Particles under Hydrothermal Conditions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 3. P. 299–304.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620030080>
 35. *Makarevich A., Makarevich O., Ivanov A. et al.* Hydrothermal Epitaxy Growth of self-Organized Vanadium Dioxide 3D Structures with Metal-Insulator Transition and THz Transmission Switch Properties // *CrystEngComm.* 2020. V. 22. № 15. P. 2612–2620.
<https://doi.org/10.1039/c9ce01894h>
 36. *Ivanov A.V., Makarevich O.N., Boytsova O.V. et al.* Citrate-Assisted Hydrothermal Synthesis of Vanadium Dioxide Textured Films with Metal-Insulator Transition and Infrared Thermo-chromic Properties // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 12. P. 19919–19927.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.058>
 37. *Udalova N.N., Tutantsev A.S., Fateev S.A. et al.* Crystalization Features of MAPbI₃ Hybrid Perovskite during the Reaction of PbI₂ with Reactive Polyiodide Melts // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 153–162.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020200>

38. *Laughlin D.E., Cahn J.W.* Spinodal Decomposition in Age Hardening Copper-Titanium Alloys // *Acta Metall.* 1975. V. 23. № 3. P. 329–339. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(75\)90125-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(75)90125-X)
39. *Schwartz L.H., Plewes J.T.* Spinodal Decomposition in Cu-9wt% Ni-6wt% Sn-II. A Critical Examination of Mechanical Strength of Spinodal Alloys // *Acta Metall.* 1974. V. 22. № 7. P. 911–921. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90058-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90058-3)
40. *Шилов В.В., Лунатов Ю.С.* Спинодальный распад в полимерных системах // *Успехи химии.* 1984. № 7. С. 1197–1221.
41. *Bradley A.J.* X-ray Evidence of Intermediate Stages during Precipitation from Solid Solution // *Proc. Phys. Soc.* 1940. V. 52. № 1. P. 80. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/52/1/311>
42. *Daniel V., Lipson H.* The Dissociation of an Alloy of Copper, Iron, and Nickel Further X-ray Work // *Proc. R. Soc. London, B.* 1944. V. 182. № 991. P. 378–387. <https://doi.org/10.1098/rspa.1944.0012>
43. *Hillert M.* A solid-solution model for inhomogeneous systems Un modele de solution solide pour des systemes inhomogenes Modell einer festen Lösung für inhomogene Systeme // *Acta Metall.* 1961. V. 9. № 6. P. 525–624. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(61\)90155-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90155-9)
44. *Lee D., Huh J.-Y., Jeong D. et al.* Physical, Mathematical, and Numerical Derivations of the Cahn–Hilliard Equation // *Comput. Mater. Sci.* 2014. V. 81. P. 216–225. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.027>
45. *Kim S.S., Sanders T.H.* Phase-Field Simulation of Spinodal Phase Separation in the Na₂O–SiO₂ Glasses // *J. Non. Cryst. Solids.* 2020. V. 528. P. 119591. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119591>
46. *Raghavan R., Farmer W., Mushongera L.T. et al.* Multi-physics Approaches for Modeling Nanostructural Evolution during Physical Vapor Deposition of Phase-Separating Alloy Films // *Comput. Mater. Sci.* 2021. V. 199. P. 110724. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110724>
47. *Findik F.* Improvements in Spinodal Alloys from Past to Present // *Mater. Des.* 2012. V. 42. P. 131–146. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.05.039>
48. *Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Yorov K.E. et al.* SiO₂–TiO₂ Binary Aerogels: A Small-Angle Scattering Study // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 6. P. 874–882. <https://doi.org/10.1134/S003602362106005X>
49. *Welborn S.S., Detsi E.* Small-Angle X-ray Scattering of Nanoporous Materials // *Nanoscale Horizons.* 2020. V. 5. № 1. P. 12–24. <https://doi.org/10.1039/c9nh00347a>
50. *Василевская Т.Н., Андреев Н.С., Ран А.Ф.И.* Экспериментальное исследование начальных стадий спинодального распада в модельных натриево-силикатных стеклах методом рентгеновского малоуглового рассеяния // *Физика твердого тела.* 2011. Т. 53. № 11. С. 2138–2148.
51. *Куксин А.Ю., Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* Фазовая диаграмма и спинодальный распад метастабильных состояний леннард-джонсовской системы // *Теплофизика высоких температур.* 2007. Т. 45. № 1. С. 43–55.
52. *Schaftenaar H.P.C.* Theory and Examples of Spinodal Decomposition in a Variety of Materials. 2008. March. <http://igitur-archive.library.uu.nl/chem/2008-0618-200426/UUindex.html>
53. *Mchenry M.E., Laughlin D.E.* 19-Magnetic Properties of Metals and Alloys // *Physical Metallurgy / Eds. Laughlin D.E., Hono K.* Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 1881–2008. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00019-8>
54. *Cullity B.D.* Introduction to Magnetic Materials // *Mater. Today.* 2009. V. 12. № 3. P. 45. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(09\)70091-4](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(09)70091-4)
55. *McCurrie R.A.* The Structure and Properties of Alnico Permanent Magnet Alloys. 1982. Chapter 3. P. 107–188. [https://doi.org/10.1016/S1574-9304\(05\)80089-6](https://doi.org/10.1016/S1574-9304(05)80089-6)
56. *Takahashi M., Fine M.E.* Coercive Force of Spinodally Decomposed Cobalt Ferrite with Excess Cobalt // *J. Am. Ceram. Soc.* 1970. V. 53. № 11. P. 633–634. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb15989.x>
57. *Hilliard J.E.* Nucleation within Crystalline Phases // *Ind. Eng. Chem.* 1966. V. 58. № 4. P. 18–25. <https://doi.org/10.1021/ie50676a006>
58. *Piers S.P.K.* Spinodal Decomposition in a Titanomagnetite // *Am. Mineral.* 1980. V. 65. P. 1038–1043.
59. *Kirillova S., Almashev V., Gusarov V.* Spinodal Decomposition in the SiO₂–TiO₂ System and Hierarchically Organized Nanostructures Formation // *Nanosyst. Phys., Chem. Math.* 2012. V. 3. P. 100–115.
60. *Rieke R.* Melting Influence of Titanic Acid on Silica, Alumina, and Kaolin // *Sprechsaal.* 1908. V. 41. P. 405.
61. *Umezū S.K.F.* Investigations on Iron Blast. Furnace Slags Containing Titanium // *Nippon Kogyo Kwaiishi.* 1930.
62. *DeVries R.C., Roy R., Osborn E.F.* The System TiO₂–SiO₂ // *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1954. V. 59. P. 525–540.
63. *Kaufman L.* Calculation of Multicomponent Ceramic Phase Diagrams // *Phys. B + C.* 1988. V. 150. № 1–2. P. 99–114. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(88\)90111-8](https://doi.org/10.1016/0378-4363(88)90111-8)
64. *Ghoneim N.A., Halawa M.M.* Effect of Boron Oxide on the Thermal Conductivity of Some Sodium Silicate Glasses // *Thermochim. Acta.* 1985. V. 83. № 2. P. 341–345. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)87017-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)87017-9)
65. *Nilsson O., Sandberg O., Bäckström G.* Thermal Conductivity of B₂O₃ Glass under Pressure // *Int. J. Thermophys.* 1985. V. 6. № 3. P. 267–273. <https://doi.org/10.1007/BF00522148>
66. *Du L.S., Stebbins J.F.* Solid-State NMR Study of Metastable Immiscibility in Alkali Borosilicate Glasses // *J. Non.-Cryst. Solids* 2003. V. 315. № 3. P. 239–255. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01604-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01604-6)
67. *El-Egili K.* Infrared Studies of Na₂O–B₂O₃–SiO₂ and Al₂O₃–Na₂O–B₂O₃–SiO₂ Glasses // *Phys. B. Condens. Matter.* 2003. V. 325. P. 340–348. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01547-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01547-8)
68. *Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Отв. ред. Варшала Б.Г. Л. : Наука, 1991. 275 с.*
69. *Konon M., Polyakova I., Stolyar S. et al.* Mössbauer Spectroscopy, XRPD, and SEM Study of Iron-Containing Na₂O–B₂O₃–SiO₂ Glasses // *J. Am. Ceram.*

- Soc. 2021. V. 104. № 7. P. 3149–3157.
<https://doi.org/10.1111/jace.17744>
70. *Pshenko O.A., Drozdova I.A., Polyakova I.G. et al.* Ferromagnetic Iron-Containing Porous Glasses // *Glas. Phys. Chem.* 2014. V. 40. № 2. P. 167–172.
<https://doi.org/10.1134/S1087659614020175>
71. *Enomoto M.* The O-Ti-V System (Oxygen-Titanium-Vanadium) // *J. Phase Equilib.* 1996. V. 17. № 6. P. 539–545.
<https://doi.org/10.1007/BF02666001>
72. *Chen Z., Wang X., Qi Y. et al.* Self-Assembled, Nanostructured, Tunable Metamaterials via Spinodal Decomposition // *ACS Nano.* 2016. V. 10. № 11. P. 10237–10244.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05736>
73. *Sun G., Cao X., Yue Y. et al.* Multi-Nanolayered VO₂/Sapphire Thin Film via Spinodal Decomposition // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. № 5342.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-23412-4>
74. *Makarevich A.M., Sobol A.G., Sadykov I.I. et al.* Delicate Tuning of Epitaxial VO₂ Films for Ultra-Sharp Electrical and Intense IR Optical Switching Properties // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 853. № 157214.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157214>
75. *Makarevich A.M., Sadykov I.I., Sharovarov D.I. et al.* Chemical Synthesis of High Quality Epitaxial Vanadium Dioxide Films with Sharp Electrical and Optical Switch Properties // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. № 35. P. 9197–9205.
<https://doi.org/10.1039/c5tc01811k>
76. *Le Trong H., Barnabé A., Presmanes L. et al.* Phase Decomposition Study in Co_xFe_{3-x}O₄ Iron Cobaltites: Synthesis and Structural Characterization of the Spinodal Transformation // *Solid State Sci.* 2008. V. 10. № 5. P. 550–556.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.10.004>
77. *Tian W., Li G., Lv S. et al.* In situ Formation of Composite Thin Film with (111) Oriented Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Pillar Array Surrounded by BaTiO₃ for Ferroelectric-Ferromagnetic Coupling // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 885. № 161068.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161068>
78. *Samoilenkov S.V., Boytsova O.V., Amelichev V.A. et al.* Anisotropic Strain of BaZrO₃, BaCeO₃ and Y₂O₃ Nanoinclusions in a YBa₂Cu₃O_{7-x} Epitaxial Film Matrix and Its Relation to the Oxygen Content of the Superconductor // *Supercond. Sci. Technol.* 2011. V. 24. № 5. P. 055003.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/24/5/055003>
79. *Zhao R., Li W., Lee J.H. et al.* Precise Tuning of (YBa₂Cu₃O_{7-δ})_{1-x}:(BaZrO₃)_x Thin Film Nanocomposite Structures // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. № 33. P. 5240–5245.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201304302>
80. *Bogdanov I.V., Kozub S.S., Sytnik V.V. et al.* Design, Fabrication and Testing of a Dipole Magnet Made with 2G HTS Wire // *Supercond. Sci. Technol.* 2016. V. 29. № 10. P. 105012.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/10/105012>
81. *Abdellahi A., Akyildiz O., Malik R. et al.* The Thermodynamic Stability of Intermediate Solid Solutions in LiFePO₄ Nanoparticles // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. № 15. P. 5436–5447.
<https://doi.org/10.1039/c5ta10498j>
82. *Yang K., Tang M.* Three-Dimensional Phase Evolution and Stress-Induced Non-Uniform Li Intercalation Behavior in Lithium Iron Phosphate // *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. № 6. P. 3060–3070.
<https://doi.org/10.1039/c9ta11697d>
83. *De Siena M.C., Sommer D.E., Creutz S.E. et al.* Spinodal Decomposition during Anion Exchange in Colloidal Mn²⁺-Doped CsPbX₃ (X = Cl, Br) Perovskite Nanocrystals // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 18. P. 7711–7722.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02646>
84. *Seknazi E., Kozachkevich S., Polishchuk I. et al.* From Spinodal Decomposition to Alternating Layered Structure Within Single Crystals of Biogenic Magnesium Calcite // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-12168-8>